W. OSTWALD

Discorso sulla

" CATALISI „

tenuto ad Amburgo al 73° Congresso dei Naturalisti

il 26 Settembre 1901

Unica versione dal tedesco autorizzata dall'Autore

DEL

Dott. GINO ZANICHELLI

con prefazione e comento del traduttore

PAVIA
TIPOGRAFIA E LEGATORIA COOPERATIVA
1904

Lipsia, 16 ottobre 1903.

Stimatissimo Collega,

la di Lei prima lettera infatti non è giunta in mie mani e La prego quindi di scusarmi se non Le ho risposto. Le dò molto volontieri il desiderato permesso della traduzione del mio lavoro sulla « Catalisi » in italiano, e Le manifesto in pari tempo i miei migliori ringraziamenti per l'espressione dei di Lei cortesi sentimenti a mio riguardo.

Di Lei Dev.
W. OSTWALD

Sig. Dr. G. Zanichelli
Viadana

DELLA CATALISI

PREFAZIONE DEL TRADUTTORE

Forse il pregiudizio che la « Catalisi » sia ancora un argomento esclusivamente di Chimica pura ha fatto sì che ben pochi studiosi se ne siano occupati — noi italiani quasi nulla affatto.

In Germania, dopo un non breve periodo di letargo, cui contribuirono non poco le idee meccanistiche e appunto perciò infruttuose del Liebig in proposito, lo studio dei fenomeni catalitici è rinato a nuova vita per merito indiscusso di Guglielmo Ostwald.

E da parecchi anni nell'Istituto fisico-chimico di Lipsia, da Lui diretto, una schiera di valenti sperimentatori batte coraggiosamente e con successo la via loro aperta dal Grande Maestro. Ne fan fede i pregiati lavori apparsi recentemente sulla *Zeitschrift für phys. Chemie* di Bredig, Ikeda, Reinders ed altri nonchè il pregiato volumetto del Bredig « Anorganische Fermente », alla cui traduzione sto ora attendendo.

Il presente magistrale discorso dell'Ostwald, la cui versione italiana mi permetto di pubblicare dietro gentile consenso dell'A., è certamente il lavoro più completo e più geniale intorno la « Catalisi », e mostra quanto havvi ancora da lavorare in questo campo rimasto vergine per tanto tempo.

Mi lusingherò di aver fatta cosa non del tutto vana se a qualche studioso, leggendolo, balzerà il ticchio di occuparsi di un argomento sì importante.

Viadana, 30 ottobre 1903.

D.r GINO ZANICHELLI

Il concetto ed il nome di azioni catalitiche furon stabiliti da Berzelius nell' anno 1835 dopo che Mitscherlich, nell'anno precedente, in seguito ai risultati dei suoi classici lavori sopra la formazione dell'etere, aveva affermato che la scomposizione dell' alcool in etere ed acqua non dipendeva nè dall' azione deacquificante dell' acido, nè dall'elevata temperatura, nè infine dalla formazione del solfato acido di etile. Egli conchiuse: *Scomposizioni e composizioni le quali vengono provocate a questo modo sono molto frequenti; noi le chiameremo scomposizioni e composizioni di contatto.*

Mentre noi siamo debitori a Mitscherlich di un primo esempio, condotto sperimentalmente, di codesti processi, è merito di Berzelius di averci provato che già era noto un maggior numero di reazioni presentanti con quel caso somiglianze concordanti. La proprietà del suo spirito di raggruppare sistematicamente delle singolarità non aventi a tutta prima fra loro nesso alcuno, proprietà che indubbiamente costituì la caratteristica del potente suo ingegno, si manifesta ancor qui, ed il concetto di catalisi da lui portato ha da allora, sebbene non senza contrasti in principio, ora definitivamente però, trovato adito nella scienza.

I fenomeni raggruppati da Berzelius sono: la trasformazione dell'amido in destrina e zucchero, sco-

perta da Kirchof nel 1811, mediante acidi diluiti; l'eguale azione, dimostrata dallo stesso nel 1813, dell'estratto di malto; l'isolamento, operato parzialmente nel 1833 da Payen e Persoz, della sostanza efficace in codesta reazione, la diastasi; la scomposizione del perossido di idrogeno operata sperimentalmente da Thenard nel 1818 mediante metalli, ossidi e fibrina; l'azione del platino sui miscugli gassosi combustibili (I. Davy 1817 e Dobereiner 1822) e finalmente, in seguito al su citato lavoro di Mitscherlisch, la formazione dell'etere.

La concordanza di questi processi sta in ciò che essi vengono influenzati dalla presenza di sostanze i di cui componenti non appaiono nei prodotti finali e quindi non vengono consumati nella reazione. Conforme a ciò Berzelius diede questa definizione: « *La forza catalitica sembra consistere veramente in ciò che: certi corpi mediante la loro mera presenza e non per la loro affinità chimica possono risvegliare attività che a tale temperatura sono assopite, così che ne consegue un nuovo ordinamento degli elementi dei corpi secondo altri rapporti, tale da avere una maggiore neutralizzazione elettrochimica* ».

Importa notare come di codesta definizione Berzelius non abbia mai tentato di darne una spiegazione qualsiasi; molte volte, in una discussione avuta con Liebig su questo argomento egli ha accennato seriamente al pericolo grande che si corre nel voler delucidare con ipotesi dei fenomeni incompletamente conosciuti, prevenendo così le ricerche sperimentali ed ostacolandole. Questa ammonizione non venne considerata, e gli impedimenti preveduti da Berzelius nel trattamento scientifico del problema hanno esercitato fino ad oggi la loro dannosa influenza.

Se noi cerchiamo, con alla mano i concetti esposti precedentemente, di dare uno sguardo alle azioni di contatto, o catalisi, attualmente conosciuti, possiamo farne la seguente ripartizione:

1. *Separazioni in soluzioni sovrassature*
2. *Catalisi in miscugli omogenei*
3. *Catalisi eterogenee*
4. *Azione degli enzimi.*

I fatti che hanno condotto a questa classificazione saranno successivamente discussi e dalla discussione loro scaturirà, come spero, la convenevolezza del modo col quale li ho ordinati.

1. Separazioni in soluzioni sovrassature. — Io comincio con questi fenomeni perchè essi presentemente possono considerarsi come fondamentalmente spiegati e ci sarà così facilitato il giudizio circa gli altri casi.

Il caso più noto è quì la cristallizzazione di una soluzione sovrassatura, ad es. del sale di Glaubero, mediante l'intervento di una piccolissima traccia della sostanza solida di cui la soluzione è sovrassatura. Qui si palesa innanzi tutto la caratteristica sproporzione fra la quantità della sostanza influenzante e la quantità della sostanza da essa influenzata.

Mediante una porzione di molto inferiore ai limiti di ponderabilità, si può far congelare una quantità grande a piacere di liquido sovrassaturo e sovrariscaldato. Da alcuni anni io ho tentato di misurare la grandezza delle più piccole porzioni che ancora hanno azione ed ho ottenuti dati molto piccoli, cioè 10^{-10} fino a 10^{-12} di grammo, sebbene non incommensurabili, poichè quantità minori non cagionavano più congelamento.

Questi processi non sono limitati al caso in cui un liquido è sovrassaturo in rapporto ad un corpo solido; esso può essere sovrassaturo anche in rapporto ad un gas e si potrà ugualmente avere, mediante traccie di un gas, uno sviluppo sproporzionato del gas sciolto. Inoltre la sovrassaturazione o, con espressione più generale, il sorpasso del limite [1])

(1) *Nota del traduttore;* Il testo tedesco porta la parola Überschreitung di cui non havvi la corrispondente in italiano.

non è legato allo stato liquido; anche i vapori possono essere sovrassaturi in rapporto a corpi solidi o liquidi, e perfino fra i corpi solidi sono noti casi in cui essi sono « sovrassaturi » in rapporto a liquidi, cioè essi si trasformano, a contatto di un po' del liquido corrispondente, in detto liquido. « Sovrassaturazioni » da parte di corpi solidi in rapporto ad altri corpi solidi i quali da essi potrebbero formarsi sono frequentissimi. Invece non furono ancora sicuramente dimostrate sovrassaturazioni di liquidi in rapporto ad altri liquidi e, ad ogni modo, esse furon preparate molto difficilmente.

La teoria di tutti questi fenomeni è nota. Si tratta sempre del fatto che noi siamo dinanzi a sistemi la di cui stabilità non è la massima alle ordinarie condizioni di temperatura e pressione. Vi sono invece altri stati più stabili i quali sono caratterizzati dal fatto che in essi interviene una nuova fase, cioè una parte fisicamente diversa con altre proprietà. Nel caso della soluzione sovrassaturata di sale di Glaubero è il sale solido, nel caso dell'acqua di seltz sovrassaturata è il gas biossido di carbonio. Ora, generalmente, una tale nuova fase non si produce mai da sè, se il sorpasso del limite non fu troppo grande, ed il sistema si comporta come un sistema che si trova in equilibrio. Ma se una piccola quantità della fase mancante viene a contatto con questo sistema « metastabile » la reazione è libera di compiersi e la nuova fase aumenta fino a che l'equilibrio è subentrato.

Se la nuova fase è una sostanza solida, l'azione liberatrice, l'« azione del germe » è legata a ciò che il germe consta della stessa sostanza di cui sarà formata la possibile nuova fase. Inoltre questa proprietà l'hanno anche sostanze isomorfe; corpi solidi estranei sono invece senza azione. Qui abbiamo senza dubbio aperto un vasto campo alle ricerche, poichè se sostanze isomorfe agiscono verosimilmente per la

formazione di soluzioni solide, è da ricercarsi se anche quelle sostanze le quali, pur non essendo isomorfe, posson formare colla sostanza della nuova fase soluzioni solide, sono attive.

Inoltre si dànno casi in cui sostanze solide agiscono sebbene non siano isomorfe e neppure formino soluzioni solide. Tali « germi artificiali » si formano, per es., talvolta allorchè si lascia diventar insolubile l'acido silicico in presenza dei rispettivi cristalli e poi si allontanano i cristalli per mezzo di un addatto solvente. Io ho veramente constatato questo fatto ma non ho ancora trovato il tempo di fare accurate esperienze e particolarmente di trovare una sicura via onde preparare il germe artificiale. Però credetti di dover ricordare questa osservazione poichè essa può spiegare alcune apparenti obiezioni che sono sorte facendo ricerche in codesto difficile campo.

Mentre i germi nella sovrassaturazione in rapporto a fasi solide devono essere di natura specifica, nella sovrassaturazione in rapporto a gas ogni gas, qualunque esso sia, agisce da germe. Ed è questa una conseguenza del fatto che ogni gas si scioglie illimitatamente in ogni altro, cioè fornisce con esso un miscuglio omogeneo.

Un dato liquido può essere contemporaneamente saturato in rapporto a varie fasi. Così si può facilmente sciogliere assieme acetato di sodio ed iposolfito di sodio in un liquido il quale reagisce in modo particolare coi germi di ognuno di questi sali così che soltanto la sostanza ad essi germi corrispondente viene separata, mentre l'altra rimane allo stato liquido. Se ora imaginiamo in un tubo, in un posto un germe dell'acetato ed in un altro un germe dell'iposolfito vedremo, facendo passare il liquido per il tubo, che ognuno di questi germi cresce nella maniera che gli è propria.

Abbiamo qui un esempio della possibilità fisico-chimica di certi processi organici per i quali già

Berzelius, in occasione delle sue discussioni sulla catalisi, si è tanto stillato il cervello. Si tratta della formazione delle disparate sostanze negli organi dei corpi animali da un unico e identico liquido, il sangue. Se noi consideriamo il sangue come una soluzione sovrassatura in rapporto a tutte queste sostanze sarebbe comprensibile come ogni organo potrebbe aumentare la sua sostanza alle spese di quell' unico e medesimo liquido.

Sarebbe od ogni modo inamissibile il voler sostenere che con questo è data realmente una teoria generale delle secrezioni animali, poichè la considerazione ha valore solo per fasi eterogenee. Poi vi è ancora da sollevare la pregiudiziale se anche composti i quali non sono già preformati nel liquido, ma si possono formare soltanto per uno scambio chimico delle sostanze in esso liquido contenute, possono mostrare sovrassaturazione per il contatto di altre fasi.

A questa quistione si deve rispondere affermativamente.

Ci sono noti per es. fenomeni di sovrassaturazione nelle soluzioni di solfato di calcio le quali sono così diluite che contengono per la massima parte detto sale sotto forma dei suoi ioni. Poichè nel sale solido non abbiamo ioni, qui ci si presenta un cambiamento chimico. Altrettanto si può dire delle soluzioni diluite di sali di piombo e iposolfiti che mostrano sovrassaturazione in rapporto al solfito di piombo che da essi si forma per una decomposizione chimica. Finalmente i metodi di « sviluppo fisico » nella fotografia ci offrono un esempio di tali fenomeni.

Purtroppo non è possibile di porre in chiaro le probabili applicazioni fisiologiche delle leggi che in questi fenomeni esistono, ed io debbo accontentarmi di esprimere la mia persuasione che per questa via qualche problema della vita organica potrà trovare una soluzione soddisfacente.

Se noi riassumiamo sistematicamente i rapporti ora descritti, vediamo che l'ipotesi migliore è la esistenza di un sistema metastabile il quale procura di arrivare ad uno stato più stabile colle proprie forze solo allorchè gli è stata aperta la via. Il germe dell'altra fase non è la « causa » della reazione nel senso secondo il quale Robert Mayer adoperava questa parola, poichè esso non fornisce la libera energia necessaria al procedimento, ma egli è solo l'iniziatore di un processo il quale si compie poi di motu proprio una volta posto in cammino.

Dopo ciò che si è detto possiamo già fin d'ora ammettere che « una cosa simile deve valere anche per gli altri casi di azione di contatto ». Appunto la mancanza di proporzionalità fra la quantità della sostanza agente cataliticamente e l'ammontare della trasformazione ci porta alla necessaria ipotesi che i processi cagionati cataliticamente sostengono da sè stessi il dispendio di energia.

Questo concetto, nella veste del suo tempo, compare già in Berzelius quando ei dice che col processo verrebbe operata una maggiore neutralizzazione elettrochimica. Esso è espresso abbastanza spesso anche oggidì, ma per la massima parte in forma falsa. Così io trovo in un esimio ricercatore dell'azione catalitica degli enzimi la massima che mai per essi potrebbe essere influenzata una reazione endotermica.

Ciò è del tutto falso, poichè se reazioni endotermiche possono benissimo aver luogo da sè stesse, cioè senza influsso catalitico, non si riesce a capire perchè esse non possono aver luogo anche sotto l'azione degli enzimi. Non saranno, è vero, possibili per effetto di catalizzatori quelle reazioni in cui ha luogo una diminuzione della energia *libera* (non totale). In altre parole non saranno possibili sotto l'influsso dei catalizzatori, quelle reazioni le quali non potrebbero aver luogo pure senza di essi senza che

ne venisse offesa una delle leggi dell'energia. In questa forma certamente la massima non è del tutto famigliare agli esperimentatori poichè non sono rari i casi in cui la parte riguardante il secondo principio fondamentale di questa legge viene trascurata e lesa.

Lo stesso dicasi circa l'asserzione che i catalizzatori possono avere solo azione scinditrice e niente sintetica. La chimica organica offre numerosi esempi in contraditorio: io accenno solo alla sintesi, per influsso catalitico, dell'etilato di potassio.

2. Catalisi in miscugli omogenei. — La classe delle azioni di contatto di cui ora parleremo è la maggiore e la più importante teoricamente. Ad essa appartengono la maggior parte delle numerose azioni catalitiche scoperte in questi tempi.

Se noi ci domandiamo se la spiegazione data nel primo caso si può addurre anche qui, dobbiamo rispondere negativamente. L'essenziale nel primo caso era la produzione di una nuova fase; questa è qui esclusa per definizione. Noi troviamo però il giusto punto di vista del nuovo problema se ci teniamo fermi alla condizione generale stabilita per tutti i sistemi che soggiaciono ad una azione di contatto; essi non possono rappresentare un sistema stabile poichè esso sopratutto non può subire cambiamenti senza che gli si appresti energia. Come si comportano quindi sistemi instabili se essi sono omogenei?

La risposta è che: sistemi omogenei instabili non possono esistere che allo stato in cui vengono trasformati. Una soluzione sovrassatura può, se la sovrassaturazione rimane entro certi limiti, convenientemente protetta, venir conservata illimitatamente senza che abbia luogo nessun cambiamento. Un liquido invece il quale, senza che gli si fornisca libera energia, può fornire altri prodotti, non si lascia conservare senza che detti prodotti si formino. Ciò può

anche avvenire in modo straordinariamente lento, tanto lento che senza speciali e minuziose esperienze istituite allo scopo non si può dimostrare questo cambiamento. Ma il più sicuro fondamento di generali deduzioni che noi conosciamo, le leggi dell'energia, richiede che realmente un cambiamento abbia luogo. Esse non ci dànno nemmeno il valore della velocità con cui debbono avvenire questi cambiamenti; esse ci dicono solo che questa velocità non è assolutamente *zero*, ma un valore finale lo possiede.

E perciò noi possiamo anche per questo caso darci una definizione di catalizzatore:

« *Catalizzatore è ogni sostanza la quale, senza comparire nel prodotto finale di una reazione chimica, cambia la sua velocità* ».

In questa definizione è evitato di proposito di dare qualsiasi concetto sopra la causa di un tale influsso. Sicuro, noi dobbiamo ben guardarci anche dall'affermare che per tutte le azioni catalitiche valga un' unica causa. Codeste questioni appartengono ad un campo diverso; qui deve venir solamente data una definizione la quale renda possibile un trattamento scientifico della questione.

E che la definizione data corrisponda a questo scopo lo si riconoscerà tosto poichè da essa balza fuori subito il modo di porre la questione in rapporto all'ammontare dell'acceleramento e del ritardamento e circa la sua dipendenza dalla natura e conconcentrazione del catalizzatore, dalla temperatura, dalla presenza di altre sostanze ecc. Si comprende quindi facilmente, ma non è inutile l'insistervi, che tutte le esperienze dirette a dare una teoria circa la cagione dei fenomeni catalitici rimarranno senza valore fino a che non si condurranno determinazioni misurative in questo senso.

Se si concepisce la catalisi in codesto senso, essa è un fenomeno straordinariamente diffuso il quale si

può ritenere realmente per valido ogni volta che sopratutto, è accessibile la misura della velocità di una reazione chimica. Un ottimo esempio ci è dato dai noti esperimenti di Menschutkin il quale ha dimostrato per un numero di svariate reazioni che la loro velocità puo variare, entro certi limiti significanti, a seconda del solvente. Già queste azioni del solvente noi dovremo quindi considerarle come catalitiche.

Verificazioni a questo proposito per vedere se in queste reazioni si formino certi composti fra il solvente ed i reagenti, così che i cambiamenti di velocità siano da far risalire a cambiamenti delle quantità agenti, non possono naturalmente pregiudicare la questione.

Fra questi influssi e quelli in cui tracce impercettibili di sostanza aggiunta cambiano smisuratamente la velocità si possono riscontrare continui passaggi di tutti i gradi. Queste ultime azioni solo furono fino ad ora riconosciute quasi esclusivamente per catalitiche; e poichè qua si tratta solo di differenze quantitative, non è certo giusto di escludere quei casi in cui i valori sono piccoli.

Fino ad ora furono accessibili all' osservazione e misurazione per la massima parte quei casi in cui si tratta di azioni causate da piccolissime quantità di sostanze. E se noi ci limitiamo anche a questi casi, il loro numero è già adesso straordinariamente grande. Ai lavori di Schönbein in ispecial modo noi dobbiamo una lista quasi infinita di tali reazioni. Veramente manca ancora in Schönbein il concetto che si tratti di mere accelerazioni di processi che da soli avrebbero luogo lentamente; egli le considera piuttosto come « provocate » dal catalizzatore. Perciò noi siamo ora dinanzi al problema di sottoporre ad una elaborazione quantitativa il materiale greggio messo alla luce da questo instancabile ed originale ricercatore; lavoro il quale richiederà la partecipazione collettiva di un' intera serie di sperimentatori.

Io non posso qui permettermi una enumerazione di tali processi. Voglio solo accennare al fatto che sembra non esservi nessuna specie di reazioni chimiche le quali non possano venir influenzate catalíticamente, e nessuna specie di sostanza chimica, sia essa elemento o composto, che non possa catalíticamente agire. Così pure alla questione già posta da Berzelius se i catalizzatori siano generali o specifici si rispose che entrambi i casi sono dimostrabili. Mentre, ad es., la presenza di Hioni accelera la maggior parte delle reazioni chimiche così che questa sostanza deve venir considerata come un catalizzatore di grande generalità, vi sono, specialmente fra gli enzimi, dei catalizzatori specifici i quali esercitano la loro azione acceleratrice soltanto su certe sostanze ben determinate. Ed anche all'altra questione di Berzelius se da una e medesima sostanza o miscuglio di sostanze possono ottenersi diversi prodotti da differenti catalizzatori, oppure, col concetto nostro, se dallo stesso sistema, per mezzo di catalizzatori differenti, differenti possibili reazioni possono venire diversamente accelerate, io credo dover rispondere affermativamente quantunque non sia a conoscenza di esperienze istituite specialmente a questo scopo.

Se noi ora ci rivolgiamo ai tentativi per innalzare a concetto scientifico il fenomeno catalitico, o per dare dello stesso una teoria, io devo ricordare ciò che ho già detto. Le teorie esposte fino ad ora sopratutto in quanto si voglia elevarle al grado di concetto scientifico, sono ai nostri giorni ancora accampate in aria poichè la loro elaborazione misurativa è rimasta appunto solo allo stato di idea. Per quanto le esperienze istituite al suo raggiungimento, che da alcuni anni han riunito nel laboratorio da me condotto una schiera di valenti giovani sperimentatori, abbian già dato alcuni risultati in questo senso, io potrei ora rendermi colpevole almeno di fare conclusioni premature. Forse fra alcuni anni

sarà possibile di comunicare risultati generali; oggi io debbo accontentarmi di ciò che il terreno per il lavoro collettivo è reso libero ai colleghi.

La prima teoria dei fenomeni catalitici fu esposta da Liebig e precisamente allo scopo di far apparire superfluo il concetto di Berzelius. Liebig concepì la catalisi come una conseguenza immediata della legge dell'inerzia meccanica. Egli così si esprime: « *Questa causa è la capacità che un corpo in via di decomposizione o di composizione, vale a dire in attività chimica, possiede di risvegliare in un altro corpo con cui venga a contatto la stessa attività chimica, o di renderlo capace a sopportare le stesse mutazioni a cui egli stesso è sottoposto.* Questa capacità vien resa evidente in sommo grado con un corpo bruciante (trovantesi in azione) col quale noi possiamo risvegliare la stessa attività in altri corpi, avvicinandoli a questo ».

Liebig con questa spiegazione non fu evidentemente troppo felice. L'esempio stesso da lui portato lo schiaccia poichè per l'accensione non si adoperano corpi brucianti, ma soltanto un corpo caldo; e che esso sia caldo in seguito ad un processo chimico o per qualsiasi altro fatto (ad es. in seguito ad una corrente elettrica) per la conseguenza è affatto indifferente. Tali obbiezioni vennero sollevate anche subito dopo, e Liebig si vide costretto a dare alla sua ipotesi un'altra forma. Egli espresse il suo modo di vedere in conclusione alla questione della fermentazione zuccherina colle seguenti parole:

« *Come il calore è capace di rompere il momento statico degli elementi di molti composti chimici, questo avviene anche con un corpo i di cui elementi si trovano essi stessi in istato di equilibrio rotto; il moto in cui i suoi atomi si trovano viene impartito agli elementi dello zucchero: essi cessano di conservarsi in quello stato in cui essi formano zucchero e si dispongono secondo le loro particolari attrazioni* ».

Questa ipotesi di « oscillazioni molecolari » godette in seguito un grande favore e potrebbe anche oggi rappresentare l'opinione di molti colleghi, in ispecial modo dei non interessati. Essa ha la speciale prerogativa di non poter essere confutata poichè non è accessibile ad un esame. La nessuna pretesa scientifica che sta nell'uso di tale « teoria » venne sentita così poco che anche il restante sviluppo della chimica ebbe luogo secondo un indirizzo nel quale il servirsi di ipotesi molecolari valse come un artificio eminentemente scientifico. Ma se però si cerca in essa la sia pur minima guida onde concluderne qualche modo di formulare la questione e stabilire qualche ricerca sperimentale, o di trarne una supposizione qualsiasi circa le possibili leggi delle azioni catalitiche — e questo deve essere l'unico scopo di tali ipotesi — ci si persuade certamente della sua completa infruttuosità.

Che colla ipotesi delle oscillazioni molecolari l'intera questione sia realmente stata condotta sopra una strada morta lo si riconosce dal fatto che non è di poi subentrata una costante elaborazione scientifica del problema una volta trattato con tanto ardore. Per lungo tempo si ebbero solo isolati sperimentatori i quali si occuparono di fenomeni catalitici, li osservarono e li descrissero. Anche Schönbein, alle di cui ricerche noi dobbiamo i fatti che presentemente sono a nostra cognizione, non entra a parlare della questione teorica circa la loro causa: egli si compiacque piuttosto di andare alla ricerca di quei fenomeni per i quali la chimica contemporanea, a cui egli ben poca stima professava, non sapeva ancora dare nessuna spiegazione.

Molto più favorevolmente dobbiamo invece giudicare un altro concetto che, sebbene sorto molto prima, nondimeno per molto tempo non seppe farsi valere. È il concetto delle « reazioni intermediarie ».

La loro comparsa è unita ai primi lavori scien-

tifici fatti sui procedimenti chimici che avvengono nelle camere di piombo nel processo per la formazione dell' acido solforico. In un lavoro rimasto classico Clément e Désormes, nell' anno 1806, diedero la spiegazione, ancora oggi generalmente accettata, circa l'azione esercitata dagli ossidi dell'azoto nell'ossidazione dell'acido solforoso per mezzo dell'ossigeno dell'aria. Come a tutti è noto essa riposa sull'ipotesi che l'acido solforoso viene ossidato dagli ossidi d'azoto più ricchi in ossigeno, mentre questi vengono ridotti ad azoto. Quest' ultimo si unisce nuovamente all' ossigeno dell' aria ed il processo continua. Così una minima quantità di ossidi di azoto serve ad ossidare illimitate quantità di acido solforoso.

È strano come al tempo della lotta fra Berzelius e Liebig questo caso non sia stato affatto tirato in discussione; e solo più tardi trovarono applicazione gli antichi modi di vedere su altri casi nei quali vengono eccitati processi chimici mediante sostanze senza che vi sia un rapporto stechiometrico con queste sostanze d' aiuto. Però questo concetto si è di poi sempre più diffuso ed oggi lo si deve indicare come il tentativo più antico e più importante per spiegare certi, se anche forse non tutti, i processi catalitici.

Certo anche in questo modo di vedere manca ancora per la massima parte una certa pretesa scientifica. Quando ci si trova dinanzi ad un fenomeno catalitico si cerca quali sono i possibili prodotti intermediarî nella di cui formazione la sostanza di aiuto o catalizzatore potrebbe prender parte, e si crede di aver risolto il problema nella sua parte essenziale, se così lo si può chiamare. Se poi si arriva perfino ad estrarre dalla massa reagente un po' del supposto prodotto intermediario, allora il concetto vien ritenuto dimostrato. Se quella sostanza è realmente un prodotto intermediario o non sia piuttosto un prodotto secondario « Nebenprodukt » è questa una questione che, nonchè definirla, non vien nemmen posta.

Se noi esaminiamo il concetto dall'odierno nostro punto di vista troveremo in esso innanzi tutto qualche cosa da obiettare. Affinchè un processo abbia corso bisogna sopratutto che esso sia legato ad una « diminuzione di energia libera ». Questa diminuzione dipende solo dai punti iniziale e finale della reazione e non dalla via che essa segue. D'altra parte la velocità della reazione, in casi rigorosamente comparabili, è proporzionale a questa diminuzione. Da ciò si sarebbe inclinati a conchiudere che la velocità della reazione di un dato sistema dovesse avere lo stesso valore tanto nel caso in cui il processo avesse luogo direttamente che indirettamente, in un sol tratto oppure a stadî.

Una tale conchiusione sarebbe falsa poichè all'infuori della diminuzione di libera energia vi sono altri fattori che influiscono sulla velocità della reazione, e tutti questi fattori noi assolutamente non li conosciamo.

Un esempio notissimo è il grandissimo influsso che ha la temperatura ed il quale supera incomparabilmente il corrispondente accrescimento della libera energia. La energia chimica c'insegna anche che si possono affermare delle generalità sopra gli equilibrî di dati sistemi ma non sopra i valori numerici delle velocità colle quali codesto equilibrio viene raggiunto. Non vi è quindi contradizione con le leggi generali se noi ammettiamo che una certa reazione secondaria con una sostanza intermediaria avvenga più celeremente che non l'immediata reazione senza di essa; però ancora nulla parla in favore, e qualche cosa invece contro, che questo sia il caso generale.

Per tornar quindi al nostro classico esempio, che del resto ben presto apparterrà alla storia, noi possiamo, sia pure, ammettere che l'acido solforoso venga ossidato dall'ossigeno dell'aria assai più lentamente che non avvengano le due reazioni: ossidazione del-

l'acido solforoso mediante il perossido d'azoto e ossidazione dell'ossido d'azoto coll'ossigeno dell'aria l'una accanto all'altra, nonostante la concentrazione del prodotto intermediario debba essere necessariamente più piccola della concentrazione efficace per la reazione immediata. Ma affinchè si possa ritenere questo concetto fondato su base scientifica manca l'essenziale: le velocità delle reazioni che si prendono a considerare debbono essere realmente misurate e prima che ciò sia fatto non si può parlar altro che di « supposizione » non di spiegazione. E ciò che qui si è detto vale in generale: coll'ipotesi di qualsiasi reazione intermediaria non viene spiegato un acceleramento catalitico se non vien dimostrato che queste reazioni intermediarie, nelle condizioni presenti, si compiono realmente in modo più veloce della reazione diretta.

Fino ad oggi non fu ancora trattato uno di questi casi senza che si sian presentate obiezioni e non fu quindi dimostrata giusta una spiegazione simile in nessun singolo caso. Certamente, come io spero, questa lacuna sarà presto colmata, perchè alcuni lavori miranti a questo scopo sono prossimi alla fine.

Ora sorge, supposto che in singoli casi venga dimostrata la giustezza della teoria dei prodotti intermediarî, (ciò a cui, secondo le apparenze, si arriverà) la nuova questione se per questa via si potrà dare spiegazione di tutte le catalisi. Ed io credo che a questo si possa rispondere incondizionatamente: no. Credo di conoscere un intero numero di catalisi per le quali una simile spiegazione non vale. Io non vedo specialmente nessuna possibilità di poter spiegare i fatti delle influenze catalitiche ritardatrici mediante l'ipotesi di prodotti intermediarî. Poichè se una reazione per i prodotti intermediarî va più lentamente che per via diretta essa avrà luogo appunto per questa via, e la possibilità di prodotti intermediarî ha sopratutto nessuna influenza sul procedimento.

Mi sembra tuttavia possibile un'applicazione della teoria dei prodotti intermediarî nelle catalisi eterogenee; noi torneremo su questa questione nella prossima parte.

Un' altra teoria della catalisi fu esposta da poco da Eulero. Mentre essa prende le mosse dall' ipotesi già considerata che tutte le reazioni chimiche sono reazioni di ioni e che la loro velocità dipende dalla concentrazione degli ioni attivi, ammette che la sostanza catalitica ha la proprietà di cambiare la concentrazione dei ioni che alla reazione partecipano. Conformemente al cambiamento di concentrazione deve anche cambiare la velocità della reazione.

Per quanto io sappia questa teoria è formalmente adducibile, cioè sarà possibile, in generale, di fare le necessarie ipotesi senza entrare in contradizione colle leggi della chimica generale. Se però più tardi non sorgeranno obiezioni, allorchè si saran fatte le necessarie ipotesi per un numero di sostanze e poi si saran calcolate le loro vicendevoli velocità di reazione, non si può ancora affermare. In ispecial modo mi sembra esistere una sostanziale importanza nel fatto ripetutamente constatato che due catalizzatori per la loro azione collettiva provocano spesso un acceleramento incomparabilmente più grande di quello che risulterebbe dalla somma delle loro influenze singole. Qua non si comprende come coll' azione simultanea dei due catalizzatori (ad es. rame-ione e ferri-ione) debba venir formata una quantità di ioni attivi tanto maggiore a quella che essi possono formare singolarmente.

Si vede quindi che anche di questa teoria si potrà dire che essa potrà spiegare alcune, ma non tutte le catalisi.

Un caso intricato di fenomeni catalitici formano certi processi in cui anche le sostanze riguardanti la reazione agiscono cataliticamente in modo straordinario.

*

Fra i casi possibili di auto-catalisi voglio solo ricordare quello in cui si forma un acceleratore per mezzo della reazione stesssa. Ciò avviene, ad es., in una delle reazioni più note, la soluzione dei metalli nell'acido nitrico. L'acido nitroso che in esse si forma accelera in alto grado la potenza dell'acido nitrico e perciò si ha il fenomeno seguente:

Messo il metallo nell'acido puro, la reazione comincia in modo straordinariamente lento. A misura che essa prosegue diviene più veloce e da ultimo violenta. Passato questo periodo il processo rallenta e termina con una velocità convergente a zero.

Ciò sta in sorprendente contrasto col corso solito delle reazioni le quali incominciano colla massima velocità e rallentano poi sempre a cagione del graduale consumo di sostanza capace di reagire.

Qua entrano in campo irresistibilmente le analogie fisiologiche: è un fenomeno tipico di febbre. Ed ancora un altro importante fatto fisiologico si lascia illustrare per la stessa via: l'« abitudine » e la « memoria ». Io ho qui due porzioni dello stesso acido nitrico le quali differiscono solo in quanto nell'una di esse ho sciolto preventivamente un pezzetto di rame. Metto ora due lamine uguali di rame nei due acidi i quali stanno nello stesso recipiente contenente acqua affinchè posseggano la stessa temperatura. Tosto loro vedono che dei due acidi quello il quale già una volta aveva sciolto rame si è già abituato a questo lavoro e l'incomincia quindi velocemente, mentre l'altro non esercitato non sa cominciare ad agire ed è così pigro ed inabile nella sua azione che noi non possiamo aspettare che essa si compia.

E che qui si tratti di catalisi per mezzo dell'acido nitroso lo si rende evidente se io aggiungo un po' di nitrito di sodio all'acido inattivo: tosto il rame viene anche qui aggredito e sciolto.

3. Catalisi eterogenea. — Il caso più noto di catalisi eterogea è l'azione del platino sui miscugli di gas combustibili. Mentre prima i fenomeni che presentavano il massimo interesse eran quelli offerti dal gas tonante, presentemente, dal lato pratico, l'ossidazione del biossido di solfo a triossido è diventato il più importante di tutti.

Anche in tutti questi casi si tratta di accelerazione di reazioni lente quantunque si debba soggiungere che, nel gas tonante ad es., non sia ancor stata dimostrata la formazione d'acqua, a temperatura ordinaria, senza catalizzatore. Ma la costanza nel cambiamento di velocità col variare della temperatura ci conforta nella supposizione che realmente anche a temperatura ordinaria abbia luogo una piccolissima velocità di reazione. Che essa poi debba essere tanto piccola lo dice il fatto importante che tutte le reazioni fra gas sono, relativamente, molto lente.

Questo importante fatto scaturisce chiaramente ad es. dalle esperienze di Berthelot e Pean de St. Gilles. Venne comparata la formazione dell' etere dall'acido e alcool, ad uguale temperatura, in due esperimenti in cui da una parte le sostanze erano allo stato liquido, dall'altra allo stato di vapore. Se anche dette esperienze non concessero di calcolare esattamente se il rallentamento fosse completamente spiegabile colla forte diminuzione della concentrazione oppure se esso (come è più verosimile) sia ancor maggiore, ciò non entra in questione; ci basta sapere che per il passaggio allo stato di vapore la velocità di reazione era discesa circa ad $^1/_{1000}$.

Su questo si può ora fondare una teoria dei già citati acceleramenti, i di cui fondamenti mi furono comunicati dal Dr. Bodenstein. Imaginiamo che da un sistema gassoso alla temperatura ordinaria, una parte venga tramutata allo stato liquido oppure assuma una densità corrispondente a questo stato; allora in questa parte la reazione avrà luogo più ve-

locemente e le porzioni liquide della sostanza originale si muteranno nei prodotti finali. Sia ora liquefacente o condensante la peculiarità della causa per la quale, dopo il consumo delle prime parti condensate, si condensano nuove quantità delle sostanze reagenti, ne avverrà che anche queste reagiranno nuovamente, e così via; il risultato è un' accelerazione della reazione. Una tale azione da parte del platino sui gas è del tutto possibile.

Io non potrei però con questa spiegazione sostenere che le catalisi a mezzo del platino avvengono realmente in questo modo; voglio solo ricordare una possibilità del modo con cui potrebbero aver luogo. Noi avremmo poi qui il più semplice e puro caso delle reazioni secondarie acceleranti, a cui ho già accennato.

Come il Prof. Bredig mi ha recentemente manifestato a voce, il meccanismo di un tale acceleramento lo si può illustrare col sospendere in un mezzo liquido piccole masse di un altro liquido. Se questo liquido sospeso ha la proprietà che in esso la reazione della sostanza in presenza avvenga più velocemente che non nella massa principale, allora le particelle di reagenti che colà si trovano verranno innanzi tutto trasformate. Il prodotto verrà diffuso nel liquido esterno e, d' altra parte, nuove quantità di reagenti prenderanno il posto delle prime poichè, per la diffusione, la concentrazione delle diverse sostanze sempre verrà pareggiata. Così che perciò a porzioni successive, l' intera quantità dei reagenti prenderà la via del liquido sospeso per colà reagire; il risultato è un acceleramento della reazione.

Ciò che fu ora manifestato si può fors'anche, secondo Bredig, applicare al caso in cui il catalizzatore è presente nel liquido allo stato colloidale. Come è noto il Prof. Bredig, coi suoi scolari, in una serie di pregiati lavori ha mostrato e misurato le svariate ed energiche azioni catalitiche che possono esercitare il

platino colloidale, da lui preparato, ed altri metalli colloidali. Egli ha anche ripetutamente osservato che i catalizzatori naturali sì oltremodo potenti, gli enzimi, si trovano similmente allo stato di soluzione colloidale o di sospensione.

Anche queste considerazioni non hanno altra pretesa che di essere supposizioni esaminabili sperimentalmente. Io non posso però trascurare di far Loro osservare che soltanto il concetto di catalizzatore quale acceleratore ha reso possibile tali supposizioni esaminabili scientificamente. Si provi un po' a raggiungere tale scopo colle oscillazioni molecolari!

4. Gli enzimi. — Che la trasformazione dell'amido in zucchero mediante gli acidi sia da mettere assieme a quella per mezzo dell'estratto di malto non offrì nessun dubbio a Berzelius. Lo stesso concetto ebbero Payen e Persoz i quali isolarono la sostanza attiva, la diastasi, o almeno la prepararono in forma concentrata. Lo stesso dicasi di Liebig e Wöhler i quali, in un eccellente lavoro, studiarono la decomposizione dell'amigdalina fra i catalitici influssi dell'emulsina.

Inoltre le nuove ricerche sulle leggi delle azioni degli enzimi non hanno, secondo me, portato a nulla che possa far supporre una qualsiasi differenza fondamentale fra i due modi di agire. Al contrario i già citati lavori di Bredig hanno fatto conoscere concordanze più profonde che non si potesse supporre.

Noi vediamo quindi negli enzimi dei catalizzatori i quali si formano nell'organismo durante la vita delle cellule e nella di cui azione l'essere vivente trova la spiegazione della maggior parte dei suoi problemi chimici. Non soltanto la digestione e l'assimilazione vengono regolate dal principio alla fine dagli enzimi, ma anche la fondamentale attività vitale della maggior parte degli organismi, l'approvvigionamento della necessaria energia chimica mediante l'ossidazione a spese dell'ossigeno dell'aria è dovuta alla

decisiva cooperazione degli enzimi e senza di questa non sarebbe possibile. Poichè l'ossigeno libero è, com'è noto, una sostanza quasi inattiva alla temperatura degli organismi e senza che la velocità della sua reazione fosse accelerata la conservazione della vita sarebbe impossibile.

Già Berzelius ha accennato all'importanza decisiva che spetta agli enzimi nell'economia dell'essere vivente. Infatti se noi ci poniamo la questione fondamentale « qual'è la caratteristica fisico-chimica dei fenomeni vitali », la risposta sarà: un approvvigionamento ed un uso spontaneamente regolato dell'energia chimica per la manifestazione, mantenimento e miglioramento dell'essere vivente. Ora noi abbiamo tre diversi mezzi per influenzare la velocità chimica delle reazioni: temperatura, concentrazione e catalisi. Di questi tre il primo non è, per l'organismo, adoperabile a volontà; e noi vediamo che gli animali più elevati, ai quali incombono in ispecial modo le attribuzioni più intricate e più precise, si liberano da questo influsso formandosi degli apparecchi termostatici per mezzo dei quali essi possono mantenere la temperatura del loro corpo entro stretti limiti. Le concentrazioni sono spesso limitate dalla solubilità delle sostanze; non rimane, quale mezzo ovunque applicabile per il regolamento della velocità di reazione, che l'applicazione dei catalizzatori, che certamente si presta con una perfezione ideale alla risoluzione del problema.

Io non posso approfondirmi in questa quistione fisiologica; non volli cionondimeno tralasciar di chiamar l'attenzione sul significato generale di catalisi in questo senso. E ciò mi sembra specialmente necessario al tempo nostro. Poichè le vecchie cognizioni e concetti della chimica, i quali riguardavano essenzialmente la preparazione e le relazioni sistematiche e genetiche delle sostanze, senza prendere in considerazione le leggi dell'equilibrio e del cambia-

mento di esso, si mostrarono ripetutamente inefficaci alla spiegazione dei fenomeni fisiologici, prende ora consistenza il concetto che la chimica e la fisica non siano affatto in grado di portare qualche cosa di decisivo alla soluzione del problema vitale. Contro questa affermazione io rispondo con tutta l'energia che la chimico-fisica o chimica generale, nel di cui campo per la massima parte si devon portare queste questioni, è una scienza giovanissima. Coloro i quali nel 1892 hanno assistito al congresso dei naturalisti di Heidelberg si ricorderanno che essa allora apparve per così dire in pubblico per la prima volta, come una signorina appena sbocciata. Fino ad ora essa ha trovato ancor tanto da fare in casa propria che solo raramente ha potuto far sentire la sua manifestazione nei campi vicini; e non si deve anche passar sotto silenzio che qualche profano ha voluto cogliere i frutti qui esistenti senza sapere in che modo si doveva comportare con essi.

È mia ferma persuazione scientifica, ripetutamente espressa, che coi nuovi progressi della Chimica la Fisiologia deve aspettarsi uno sviluppo che non sarà per nulla secondo in significato a quello realizzato da Liebig, al suo tempo, colle prime applicazioni sistematiche della scienza chimica.

Per ciò che riguarda ora le proprietà degli enzimi, esse furono fino ad ora sperimentate qualitativamente. Lo studio quantitativo urta contro grandi difficoltà dovute al fatto che queste sostanze sono facilmente alterabili, alterabilità che è collegata alla perdita del potere catalitico.

Gli enzimi fino ad ora sperimentati mostrano essenzialmente le proprietà chimiche dell'albumina, però la questione della loro natura chimica non è ancora in nessun modo risolta. Io esprimo qua la mia persuasione che con accurate esperienze si troveranno passaggi fra i prodotti albuminoidi in cui finora fu dimostrato il potere enzimico e le più sem-

plici sostanze della chimica organica. Così ad es. sembra che l'acceleramento catalitico di certe azioni d'ossidazione proprie all'emoglobina sian conservate anche nei derivati ricavati dall'albumina, in especial modo nell'ematina, ed una persistenza di tali proprietà anche nei prodotti, ancora da sfruttare, della materia colorante del sangue sarebbe di non poco interesse.

Nei pochi casi in cui il corso della velocità di un'azione enzimica fu studiato in certo qual modo libero da obiezioni, si ebbero risultati contraditorî; mentre alcuni Autori hanno trovato un'ampia concordanza colle semplici leggi che valgono per i catalizzatori inorganici, altri constatarono delle deviazioni. Un'esperienza a me presente, che non fu ancora pubblicata e a cui sono inclinato a prestare la massima fiducia, mi fa supporre che infatti la legge del tempo nelle azioni enzimiche si differenzi dallo schema più semplice della velocità della reazione; però anche questa questione non è ancora in nessun modo allo stato d'esser giudicata.

La questione circa l'ambito delle sostanze le quali con un dato enzima subiscono cambiamenti secondo un determinato schema (ad es. si scindono idroliticamente) è pure essa nel suo primo stadio, e sembra esistino anche qua varietà simili a quelle che sono negli altri catalizzatori. Le belle esperienze di E. Fischer hanno mostrato che minime differenze, che la chimica odierna spiega colla stereochimica, possono causare differenze nel potere di un dato enzima. Se questo dipenda da una manifestazione asimmetrica dell'enzima stesso o da altre cause mi sembra non sia ancora chiaramente definito.

Miei signori! devo affrettarmi a concludere. Io non ho potuto presentar Loro dei risulati finiti di un campo ben esperimentato, ma ho messo ogni mio sforzo nel mostrar Loro vasti campi di un terreno fruttifero che soltanto qua e là mostra i primi inizî

di una coltivazione sistematica, la fruttuosità ed importanza dei quali però sta già fuori d'ogni dubbio. Questo terreno sta anche all'infuori del territorio in cui la chimica del passato si sentiva in casa propria, e la nostra scienza, incessantemente aspirante a progredire, ha già cominciato coi suoi nuovi mezzi a render fruttifero il nuovo terreno. Che non sia solo l'interesse chimico-scientifico che rende grato questo lavoro credo di averlo Loro già mostrato coll'esempio delle applicazioni fisiologiche. E che anche nei rapporti tecnici la cognizione scientifica e la padronanza dei fenomeni catalitici debba avere immense conseguenze risalta già ora nelle fortuite applicazioni di questo mezzo d'aiuto. L'ultimo grande trionfo della tecnica chimica tedesca, la sintesi dell'indaco, che venne a sconvolgere le condizioni economiche di intere contrade, comporta una nuova catalisi come suo fattore essenziale; l'ossidazione della naftalina coll'acido solforico non può essere condotta in modo sufficientemente rapido e regolare che in presenza di mercurio. E che l'acido solforico stesso, tanto col vecchio che col nuovo sistema, venga prodotto per via catalitica è quasi inutile ricordarlo.

Se noi consideriamo che l'acceleramento per via catalitica avviene senza che sia duopo fornire energia e quindi « gratis » e che in tutte le industrie, quindi anche nell'industria chimica, il tempo è denaro, diviene evidente come l'impiego sistematico degli agenti catalitici possa condurci a modificazioni tecniche considerevoli.

Miei signori! Mi permettano di conchiudere con un ricordo personale. Allorchè quattro anni fa l'istituto fisico-chimico di Lipsia venne traslocato nella sua bella e nuova dimora, io guardai al nuovo periodo non senza preoccupazione. Il periodo appena terminato era stato tanto fruttifero! Grandi campi, come la dinamica chimica e l'elettrochimica avevan fatto passi da giganti e sembrò che nella nuova

dimora, in luogo di liete spedizioni nel campo nuovo dovesse essere già d'avanzo il semplice problema della elaborazione di ciò che si era guadagnato. Allora mi dissi: Almeno un pezzetto di terra vergine noi lo dobbiamo avere e non rinunciamo a nessun costo alla voglia di penetrare possibilmente nell'ignoto. E di tutte le vie che abbiam battuto a questo scopo nessuna mi parve più grata e ricca di risorse della Catalisi. Io spero di aver persuaso pur Loro, miei signori, che non mi sono ingannato in questa scelta.

COMENTO DEL TRADUTTORE

Mi sia ora concesso di azzardare il modesto mio parere intorno al lavoro dell' illustre scienziato.

E non è senza una certa trepidazione che a questo mi accingo, trepidazione ch' io credo non ingiustificata se si pensa essere l' Ostwald una delle menti più vaste, uno dei più geniali e profondi pensatori che oggidì la scienza, e la fisico-chimica in particolar modo, possa vantare. Dichiaro anzi fin d'ora che sarebbe presunzione da parte mia il voler chiamare « obiezioni » qualche mia timida osservazione che sto per fare — poichè non escludo affatto la possibilità che uno studio più attento e sopratutto più vasto dei fenomeni catalitici mi faccia ricredere su ciò che ora esprimo, o meglio mi metta in grado di comprendere meglio ciò che al presente mi riesce un po' oscuro.

Ostwald definisce il catalizzatore « *quella sostanza che modifica la rapidità di una reazione chimica senza comparire essa stessa nei prodotti finali.* ». Codesta definizione implica quindi che non soltanto la reazione è possibile, ma che essa si produce effettivamente senza l' aiuto dell' agente catalitico. In altre

parole essa conduce ad ammettere che il catalizzatore non è affatto suscettibile di « provocare » la reazione, ma che esso può soltanto farne « cambiare la velocità ». E questo potrebbe realmente avvenire nella maggior parte dei casi. Ma se noi ammettiamo, e io credo che possiamo ammetterlo, che una traccia di acqua è assolutamente necessaria perchè si produca l'esplosione di miscugli gassosi (come l'ossigeno e l'ossido di carbonio) perchè avvenga un'infinità d'altre reazioni quali la combinazione del sodio col cloro, dell'idrogeno col cloro, dell'idrogeno coll'ossigeno, perchè l'ammoniaca si combini all'acido cloridrico o perchè avvenga la dissociazione del cloruro ammonico ecc. ecc., questa definizione mi sembra insufficiente o per lo meno poco adatta a spiegare codesti fenomeni ch'io ho accennato. Ostwald stesso, studiando la catalisi nei sistemi eterogenei, e parlando dell'azione del platino sui miscugli gassosi combustibili, così si esprime: « In tutti questi casi noi ci troviamo dinanzi ad accelerazione di reazioni lente, quantunque sia constatato, ad esempio nel caso del gas tonante, che non si forma traccia alcuna di acqua, a temperatura ordinaria, in assenza del catalizzatore. Però la regolarità della variazione della velocità col variare della temperatura ci conduce ad ammettere che, anche a temperatura ordinaria, esiste una reazione la di cui velocità è infinitamente piccola ».

Codesta osservazione riguardante l'influenza di tracce d'acqua sul compiersi o meno d'una reazione fu fatta pure dal Conroy sull'articolo « La catalyse et ses applications ». Ma un'altra, a parer mio se ne potrebbe aggiungere: Ostwald in un altro punto del suo discorso, toccando una questione già posta da Berzelius, dice: « Ed anche all'altra questione di Berzelius se da una medesima sostanza o miscuglio di sostanze possono ottenersi diversi prodotti con diversi catalizzatori oppure, col concetto nostro, se

dallo stesso sistema, per mezzo di catalizzatori differenti, differenti possibili reazioni possono venire diversamente accelerate, credo dover rispondere affermativamente quantunque io non sia a conoscenza di esperienze istituite a questo scopo ».

Ora io non vedo come si possa metter d'accordo il concetto che qualunque reazione influenzata cataliticamente si produce realmente, quantunque in modo assai lento, anche senza catalizzatore (concetto che ha ispirato l' Ostwald a dare la suaccennata definizione di catalizzatore) con quest' altro che variando il catalizzatore si può benissimo far variare il senso della reazione. Ma codesta reazione lentissima che avveniva anche senza essere influenzata cataliticamente non era una sola? Ed il risultato non dovrebbe essere sempre l' identico qualunque sia la sostanza che ha il potere di cambiarne la velocità?

Si potrebbe, è vero, ammettere che una reazione principale sia accompagnata da varie reazioni secondarie, così che ogni catalizzatore sia specifico di ognuna di queste reazioni secondarie ognuno di essi cioè ne acceleri una piuttosto che l'altra sì da poter variare a volontà il senso della reazione col variare dell' agente catalitico; ma oltre che essere codesta ipotesi abbastanza artificiosa, dovremmo restringerla ad un numero troppo ristretto di casi, chè nella maggioranza dei fenomeni catalitici le reazioni secondarie non entrano affatto.

Da ultimo mi sembra che la classe « separazioni in sistemi sovrassaturi » non possa venir considerata come una classe di fenomeni catalitici, poichè quantunque abbia servito all' A. di punto di partenza, di punto d'appoggio meglio, per una trattazione scientifica delle altre vere azioni di contatto, non presenta in sè caratteri fondamentali di analogia con queste ultime. E ciò, si noti bene, prendendo appunto a base la definizione stessa dell' Ostwald: poichè, a parte il fatto che qua siamo dinanzi ad un

fenomeno fisico piuttosto che chimico, io credo che in esso nessuno può sostenere esservi un cambiamento di velocità di una reazione qualsiasi: « Una soluzione sovrassatura, è l' A. stesso che lo afferma, può, se la sovrassaturazione rimane entro certi limiti, convenientemente protetta, venir conservata illimitatamente senza che abbia luogo nessun cambiamento ». La formazione di una nuova fase in questo caso adunque è provocata dal « germe » non accelerata.

Ed ho terminato: insisto però nel non dare nessuna pretesa a queste osservazioni. Anzichè « obiezioni » io vorrei chiamarle punti per me oscuri incontrati nello studio del geniale lavoro dell'Ostwald; e sarei ben felice se uno studio ulteriore dell' argomento o gli schiarimenti di una persona di me più illuminata distruggessero anche questi miei dubbî.

1050449 P